

B6005PCT/US

English translation of claim 1 of document FR 2 038 715

-----

1. Device for manufacturing a crystalline compound according to the method described in the main patent, characterized in that it comprises two closed concentric enclosures having a rotational symmetry having the same axis as the seed and the seed holder, one of which being disposed for the vertical elongation of a crystal by means of said seed holder, and the other for renewing, in vapour phase, at least one of the components which is soluble in a solvent, said enclosures communicating by an annular passage located next to their lowest common inside level and each being provided, at their upper part, with gas input and output pipes.

\*\*\*\*\*

English translation of claim 1 of document FR 2 479 276

-----

1. Method of monocrystalline growing, using the Czochralski method in an elongating apparatus comprising two tight superposed enclosures (1, 8), of a series of ingots (15) of a semiconductor material, in particular of silicon, from a bath (5) of said material contained in a cup (4) located in the lower tight enclosure (1) and maintained melting at the appropriate temperature and under a sub-atmospheric pressure, the elongating (12, 13) and reception means of said ingots being located in the upper tight enclosure (8), also maintained at a sub-atmospheric pressure during the elongating operation, the method characterized in that, during the elongation of a first ingot (15), and while the bath (5) level has sufficiently lowered in the cup (4), this is filled with fine particles (17) of the same material coming from a tank (16) comprising at least one chamber (18) maintained at the same pressure as the tight enclosures (1, 8), in that this filling is regularly continued so as to keep the level of said bath (5) in the cup (4) substantively constant and at its maximum (5a) untill the end of the first elongation, and in that said bath (5) is then maintained in the lower tight enclosure (1) at the temperature and pressure conditions necessary for the growth of the next ingot, untill said growth and during it.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 479 276**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 07193**

(54) Procédé de croissance monocristalline d'un lingot d'un matériau semi-conducteur, notamment de silicium, et appareillage de mise en œuvre dudit procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>8</sup>). C 30 B 15/00.

(22) Date de dépôt..... 31 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

(71) Déposant : RTC LA RADIOTECHNIQUE-COMPELEC, société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de : Hubert Lauvray.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : André Labaloue, société civile Spid,  
209, rue de l'Université, 75007 Paris.

"PROCEDE DE CROISSANCE MONOCRISTALLINE D'UN LINGOT  
D'UN MATERIAU SEMICONDUCTEUR, NOTAMMENT DE SILICIUM,  
ET APPAREILLAGE DE MISE EN OEUVRE DUDIT PROCEDE"

La présente invention concerne un procédé de croissance monocristalline par la méthode de Czochralski et dans un appareil de tirage comportant deux enceintes étanches superposées, d'une succession de lingots d'un matériau semi-  
5 conducteur, notamment de silicium, à partir d'un bain dudit matériau contenu dans une coupelle située dans l'enceinte étanche inférieure et maintenu en fusion à la température appropriée et sous une pression subatmosphérique, les moyens de tirage et de réception desdits lingots étant dis-  
10 posés dans l'enceinte étanche supérieure maintenue également à une pression subatmosphérique durant l'opération de tirage proprement dite.

La présente invention concerne également l'appareillage de mise en oeuvre dudit procédé.

15 Le procédé d'élaboration de lingots semiconducteurs monocristallins, notamment de silicium, par la méthode de Czochralski est utilisé couramment dans la fabrication des dispositifs semiconducteurs. Ce procédé consiste dans le cas le plus courant, c'est-à-dire dans le cas du sili-  
20 cium, à descendre un germe monocristallin verticalement jusqu'à sa mise en contact avec un bain de silicium fondu et, ensuite, à le remonter lentement en ajoutant à cette translation un mouvement de rotation et en entraînant ainsi le silicium qui recristallise progressivement sous la forme  
25 d'un lingot.

Le bain en fusion est contenu dans une coupelle qui, pour des raisons d'homogénéisation dudit bain, doit tourner constamment pendant le tirage dudit lingot. Pour éviter la contamination de ce dernier, ladite coupelle est réalisée  
30 dans un matériau ultra-pur et aussi inerte que possible vis-à-vis du bain. De plus, dans ce même but d'éviter la contamination du lingot, les opérations de fusion et de

tirage doivent être effectuées dans une enceinte étanche sous atmosphère contrôlée.

Dans les mises en oeuvre les plus classiques du procédé, le matériau à fondre est placé dans une coupelle en quartz elle-même disposée dans un creuset en graphite et se présente sous l'aspect de blocs polycristallins de formes diverses et de dimensions très variées.

Dans le but de faciliter les manipulations, les appareils actuels comportent deux enceintes étanches superposées pouvant être isolées l'une de l'autre par une vanne ou une cloison mobile.

La première enceinte, ou enceinte inférieure, comporte un ensemble de chauffage enveloppant partiellement le creuset. La seconde enceinte est une chambre d'isolement dans laquelle on procède aux opérations manuelles de tirage, en particulier mise en place du germe monocristallin et retrait du lingot monocristallin obtenu après tirage.

Lorsque l'on procède au tirage de lingots monocristallins à partir de matériaux réputés coûteux dans un appareillage onéreux, il est évident que les premiers objectifs à atteindre sont, d'une part, de rentabiliser l'opération en tirant un lingot ne présentant aucune dislocation dans sa structure cristalline et, d'autre part, de rentabiliser l'appareillage en l'utilisant au maximum de son temps sans intervenir sur le matériel employé.

Or l'expérience a montré que, d'une part, il est très difficile de tirer successivement plusieurs lingots dans une même enceinte à partir d'une même coupelle de quartz et que, d'autre part, si la coupelle reste toutefois utilisable après un premier tirage sans dislocations de la structure monocristalline, il est pratiquement impossible de conserver une structure identique lors du second tirage.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients et s'appuie pour ce faire sur un certain nombre d'observations effectuées par la Demanderesse durant plusieurs essais de tirage.

Lors de ces essais, en effet, la Demanderesse a constaté que le rechargement de la coupelle après un premier tirage, provoque, le plus souvent, sa détérioration voire même sa destruction. Ce phénomène est vraisemblablement dû à des contraintes du quartz provoquées soit par la recristallisation du reliquat de silicium dans le fond de la coupelle après le premier tirage, soit par les différences de température entre la coupelle et le creuset, d'une part, et le nouvel apport de silicium, d'autre part.

La Demanderesse a constaté également que, si la coupelle reste utilisable après un premier tirage, la modification des conditions de température et de pression entre ce premier tirage et le tirage suivant font que l'on ne peut retrouver une même structure cristalline d'un lingot à l'autre.

Partant de ces deux observations, la Demanderesse a pu conclure que les inconvénients apparus au cours des diverses opérations de tirage effectuées étaient essentiellement dus à des modifications de conditions d'utilisation de la coupelle.

C'est pourquoi la présente invention concerne un procédé de croissance monocristalline, par la méthode de Czochralski et dans un appareil de tirage comportant deux enceintes étanches superposées, d'une succession de lingots d'un matériau semiconducteur, notamment de silicium, à partir d'un bain dudit matériau contenu dans une coupelle située dans l'enceinte étanche inférieure et maintenu en fusion à la température appropriée et sous une pression subatmosphérique, les moyens de tirage et de réception desdits lingots étant disposés dans l'enceinte étanche supérieure maintenue également à une pression subatmosphérique pendant l'opération de tirage proprement dite, procédé notamment remarquable en ce que, pendant le tirage d'un premier lingot et alors que le niveau du bain a suffisamment baissé dans la coupelle, on remplit celle-ci de fines particules du même matériau provenant d'un réservoir comportant au moins une chambre maintenue à la même pression que les

enceintes étanches, puis en ce que l'on poursuit régulièrement ce remplissage de manière à conserver sensiblement constant et à son maximum le niveau dudit bain dans la coupelle jusqu'à la fin du premier tirage et en ce que ledit  
5 bain est ensuite maintenu dans l'enceinte étanche inférieure sensiblement dans les conditions de température et de pression nécessaires à la croissance du lingot suivant, jusqu'à ladite croissance et au cours de celle-ci.

Un tel procédé selon l'invention permet de bénéficier  
10 des résultats satisfaisants en ce qui concerne la qualité des lingots obtenus et elle permet également de rentabiliser au maximum l'appareillage utilisé.

En effet, le rechargement continu de la coupelle permet de maintenir dans celle-ci un niveau constant et optimal  
15 du matériau fondu jusqu'à la fin du tirage d'un lingot de telle sorte que, ladite coupelle étant prête pour le tirage suivant, il n'est pas nécessaire de la sortir de l'enceinte étanche. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir une structure monocristalline sans dislocations dans  
20 le lingot suivant.

De plus, ladite coupelle étant soumise à beaucoup moins de variations de température ou de pression, donc à moins de contraintes, sa durée peut être notablement prolongée, ce qui permet d'améliorer la rentabilité de l'appareillage  
25 utilisé et permet donc de diminuer les coûts.

Le procédé selon l'invention présente également un certain nombre d'avantages supplémentaires.

En effet, on sait que le poids du lingot est déterminé par le volume de la coupelle recevant le matériau polycristallin. Dans le procédé actuel de croissance d'un lingot, la forme et les dimensions des blocs polycristallins placés dans ladite coupelle laissent subsister de grands interstices entre eux de sorte que, lors de la fusion desdits blocs, apparaît une grande différence de niveau entre  
30 la surface du matériau fondu et le bord de la coupelle ; dans ces conditions, le volume du lingot correspond au volume occupé par le bain et non par celui de la coupelle.

Dans le procédé selon l'invention, le rechargement continu de la coupelle permet de maintenir dans celle-ci un niveau constant et maximum du bain de matériau fondu de sorte que les dimensions des lingots obtenus ne sont limitées que par les dimensions de l'appareillage utilisé et, en particulier, par celles de l'enceinte étanche devant recevoir ledit lingot après tirage.

Par ailleurs, le maintien au maximum du niveau du bain permet d'éviter la formation de dépôts d'oxyde sur les parois de la coupelle, dépôts d'oxyde dus généralement à la présence de points froids sur lesdites parois et qui, jusqu'à présent, étaient la cause de l'apparition de dislocations de la structure cristalline du lingot lors de leur chute dans le bain de matériau fondu.

Le procédé selon l'invention permet également d'éviter l'apparition de "ponts" de matériau partiellement fondu à la surface du bain, ponts qui laissent libre un espace entre eux et ladite surface du bain et qui provoquent généralement la perte de la structure monocristalline lors de la descente du germe dans la coupelle. Le chargement continu et régulier de la coupelle selon l'invention permet d'assurer, en effet, une parfaite homogénéité du bain.

Le procédé selon l'invention présente, en outre, un autre avantage : en effet, les particules de matériau introduites dans le bain correspondent à un certain type de conduction et à une certaine valeur de résistivité qu'il est aisé de contrôler avant introduction ; par conséquent, en choisissant correctement les lots de particules, il est possible d'obtenir un lingot homogène ayant des caractéristiques électriques sensiblement identiques sur l'ensemble de sa longueur.

Avantageusement, les particules de matériau introduites dans la coupelle se présentent soit sous la forme de granulés, soit sous la forme de poudre, soit, encore, sous forme de billes obtenues, notamment, par fusion sous plasma à partir de silicium métallurgique.

On connaît déjà quelques procédés de croissance monocristalline ayant fait appel à des techniques de rechargement de la coupelle portant le bain en fusion. Mais, selon ces techniques, ou bien il s'agit d'un rechargement  
5 de blocs polycristallins en fin de tirage, ou bien il s'agit d'une alimentation de matériau en phase liquide.

Dans le premier cas, on a noté qu'il n'est pas possible de conserver la structure monocristalline sans dislocations lors de tirages successifs. Dans le second cas,  
10 l'utilisation d'un matériau de remplissage en phase liquide nécessite un appareillage complexe comportant au moins deux enceintes en parallèle raccordées par des canalisations dans lesquelles il est difficile d'éviter les points froids entraînant la formation de dépôts d'oxyde, conduisant donc  
15 à l'apparition des dislocations et à la perte de la structure cristalline d'origine.

La présente invention concerne également l'appareillage de mise en oeuvre du procédé ci-dessus décrit.

Cet appareillage, constitué essentiellement de deux  
20 enceintes étanches superposées susceptibles d'être isolées l'une de l'autre et dont l'enceinte inférieure renferme la coupelle portant le bain du matériau à tirer porté à la fusion par des moyens appropriés, est remarquable en ce qu'il comporte également un réservoir latéral comportant  
25 au moins une chambre reliée à l'enceinte inférieure par un sas approprié et maintenu à la même pression que celle-ci, ledit réservoir, contenant des particules du matériau à tirer, étant disposé à un niveau tel que lesdites particules puissent descendre par gravité dans la coupelle si-  
30 tuée dans ladite enceinte.

Dans une forme avantageuse de réalisation, le réservoir comporte au moins deux chambres superposées reliées entre elles par une cloison mobile, la chambre inférieure étant maintenue constamment à la pression de l'enceinte infé-  
35 rieure de l'appareillage de tirage et la chambre supérieure étant destinée au stockage des particules à introduire dans ladite enceinte inférieure.



De préférence, la chambre inférieure est surmontée de deux chambres de stockage de particules, l'une pouvant être en cours de remplissage pendant le vidage de l'autre.

5 Cette forme de réalisation permet d'assurer un approvisionnement régulier de particules dans la chambre inférieure et donc également un rechargement continu de la coupelle.

La description qui va suivre en regard des dessins annexés, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée.

La figure 1 représente schématiquement et partiellement écorchée une vue de face d'un appareillage de tirage selon l'invention.

15 La figure 2 est une vue de profil de ce même appareillage.

Il est à noter que, sur les figures, les dimensions ne sont pas proportionnées, ceci afin de mettre en évidence certains détails et de rendre les dessins plus clairs et il est à noter, par ailleurs, que les dimensions sont considérablement réduites.

Conformément aux figures 1 et 2, l'appareillage selon l'invention est constitué d'une première enceinte 1 en forme de cloche dans la paroi de laquelle sont inclus des hublots 2. Dans cette première enceinte 1 sont disposés, 25 d'une part, un creuset en graphite 3, enveloppant une coupelle 4, en quartz par exemple, et, d'autre part des moyens de chauffage non représentés sur les figures.

Initialement, la coupelle 4 est remplie de blocs polycristallins du matériau à tirer, ces blocs après fusion, 30 constituant le bain 5.

Les orifices 6 et 7 de l'enceinte 1 permettent de mettre celle-ci dans les conditions de pression ou de dépression choisies en les raccordant aux appareils appropriés.

L'appareillage selon l'invention comporte une seconde 35 enceinte 8 disposée au-dessus et dans l'axe vertical de la première enceinte 1.

Cette seconde enceinte 8 peut être isolée de la première à l'aide d'une cloison mobile 9 et peut être mise ainsi dans des conditions particulières de pression ou de dépression par l'intermédiaire des orifices 10 et 11.

5 Cette enceinte 8 est traversée par les éléments mécaniques de tirage tels que le porte-germe 12, le germe 13 et l'arbre 14 permettant à la fois la mise en mouvement de translation et de rotation desdits porte-germe 12 et germe 13. L'enceinte 8 est également destinée à recevoir  
10 et à isoler le lingot terminé 15.

Conformément à l'invention, l'appareillage comporte également un réservoir latéral 16 devant alimenter le bain 5 en particules 17 du matériau à tirer.

Cette alimentation se faisant par gravité, ledit réservoir 16 est situé au-dessus de l'enceinte 1 et il comporte,  
15 de préférence, une chambre inférieure 18 reliée directement par un sas 19 à la coupelle 4 et aux deux chambres supérieures 20, 21 parallèles entre elles, formant des chambres de stockage pour les particules 17.

20 Ces chambres 20 et 21 sont reliées à la chambre inférieure 18 par des cloisons mobiles 22 et 23 et fonctionnent généralement en alternance, l'une étant en cours de vidage pendant que l'autre est en cours de remplissage.

Pour simplifier le montage de l'ensemble, le sas 19  
25 du réservoir 18 pénètre le plus souvent dans l'enceinte 1 à travers l'un des hublots 2.

Le réservoir 18 est maintenu aux mêmes conditions de pression ou de dépression que ladite enceinte 1, ledit réservoir 18 étant mis pour cela, en communication avec les  
30 appareils appropriés par l'intermédiaire des orifices 24 et 25.

Un raccordement identique desdits appareils aux chambres 20 et 21 par l'intermédiaire des orifices 26 et 27, 28 et 29 permet de mettre alternativement lesdites chambres soit  
35 à la pression du réservoir 18, soit à la pression atmosphérique.

Lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, dans le cas par exemple d'un lingot de silicium, on remplit, d'abord la coupelle 4 de blocs polycristallins de silicium. La fusion desdits blocs constitue le bain 5, cette fusion  
5 ayant lieu après mise sous vide de l'enceinte 1, <sup>pression</sup> < 15 Torr

Pendant cette période de fusion des blocs de silicium, la chambre 18 remplie de particules de silicium 17, par exemple de poudre, ainsi que le sas 19 sont mis dans les mêmes conditions de pression que l'enceinte 1, c'est-à-dire,  
10 dans l'exemple choisi, inférieure à 15 Torr.

Lorsque la fusion des blocs polycristallins est convenablement avancée, le niveau du bain 5 dans la coupelle 4 est suffisamment bas pour que l'on puisse ajouter la quantité de particules 17 nécessaire pour amener ledit niveau  
15 du bain à son maximum 5a.

L'opération de tirage proprement dite reste classique, mais, durant toute cette opération, on introduit dans le bain de nouvelles particules de silicium 17 dont la résistivité a été contrôlée au préalable. Ce chargement continu  
20 de la coupelle 4 est rendu aisé en raison de la présence des deux chambres 20 et 21 alternativement remplies desdites particules 17 puis mises en communication pour vidage avec la chambre 18 par l'intermédiaire des cloisons mobiles 22 et 23. En effet, l'utilisation de ces chambres 20 et 21  
25 mises à la pression atmosphérique pour remplissage et à la pression de la chambre 18 pour vidage permet de ne pas modifier la pression dans cette dernière durant toute l'opération de tirage.

Cette disposition n'exclut pas l'emploi d'une trappe  
30 au niveau du sas 19, cette trappe étant nécessaire dans le cas où la chambre 18 n'est recouverte que d'une seule chambre de remplissage.

Lorsque le lingot 15 est terminé, on maintient la pression initiale dans l'enceinte 1 ainsi que le niveau maximum  
35 dans l'enceinte supérieure 8 et on isole cette dernière de l'enceinte 1 à l'aide de ladite enceinte 1 à l'aide de la

cloison mobile 9. Ainsi, pendant la mise à pression atmosphérique de l'enceinte 8 et du lingot 15, l'enceinte 1 reste en état de dépression et le bain est prêt pour le tirage suivant.

- REVENDICATIONS -

1.- Procédé de croissance monocristalline par la méthode de Czochralski et dans un appareil de tirage comportant deux enceintes étanches (1, 8) superposées, d'une succession de lingots (15) d'un matériau semiconducteur, notamment de silicium, à partir d'un bain (5) dudit matériau contenu dans une coupelle (4) située dans l'enceinte étanche inférieure (1) et maintenu en fusion à la température appropriée et sous une pression subatmosphérique, les moyens de tirage (12,13) et de réception desdits lingots étant disposés dans l'enceinte étanche supérieure (8) maintenue également à une pression subatmosphérique pendant l'opération de tirage proprement dite, procédé caractérisé en ce que, pendant le tirage d'un premier lingot (15) et alors que le niveau du bain (5) a suffisamment baissé dans la coupelle (4), on remplit celle-ci de fines particules (17) du même matériau provenant d'un réservoir (16) comportant au moins une chambre (18) maintenue à la même pression que les enceintes étanches (1, 8), puis en ce que l'on poursuit régulièrement ce remplissage de manière à conserver sensiblement constant et à son maximum (5a) le niveau dudit bain (5) dans la coupelle (4) jusqu'à la fin du premier tirage et en ce que ledit bain (5) est ensuite maintenu dans l'enceinte étanche inférieure (1) dans les conditions de température et de pression nécessaires à la croissance du lingot suivant, jusqu'à ladite croissance et au cours de celle-ci.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules (17) se présentent sous la forme de granulés.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules (17) se présentent sous la forme de poudre.

4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules (17) se présentent sous la forme de billes.

5.- Appareillage de mise en oeuvre du procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4 constitué essentiellement de deux enceintes étanches (1, 8) superposées susceptibles d'être isolées l'une de l'autre et dont l'enceinte inférieure (1) renferme la coupelle (4) portant le bain (5) du matériau à tirer porté à la fusion par des moyens appropriés et caractérisé en ce qu'il comporte également un réservoir latéral (16) comportant au moins une chambre (18) reliée à l'enceinte inférieure (1) par un sas approprié (19) et maintenue à la même pression que celle-ci, ledit réservoir (16) contenant des particules (17) du matériau à tirer étant disposé à un niveau tel que lesdites particules (17) puissent descendre par gravité dans la coupelle (4) située dans ladite enceinte (1).

15 6.- Appareillage selon la revendication 5, caractérisé en ce que le réservoir (16) comporte au moins deux chambres superposées (18-20, 18-21) reliées entre elles par une cloison mobile (22,23) la chambre inférieure (18) étant maintenue constamment à la pression de l'enceinte inférieure (1) et la chambre supérieure (20,21) étant destinée  
20 au stockage des particules (17) à introduire dans ladite enceinte inférieure (1).

25 7.- Appareillage selon la revendication 6, caractérisé en ce que la chambre inférieure (18) est surmontée de deux chambres de stockage (20,21) de particules (17), l'une pouvant être en cours de remplissage pendant le vidage de l'autre.

1/2

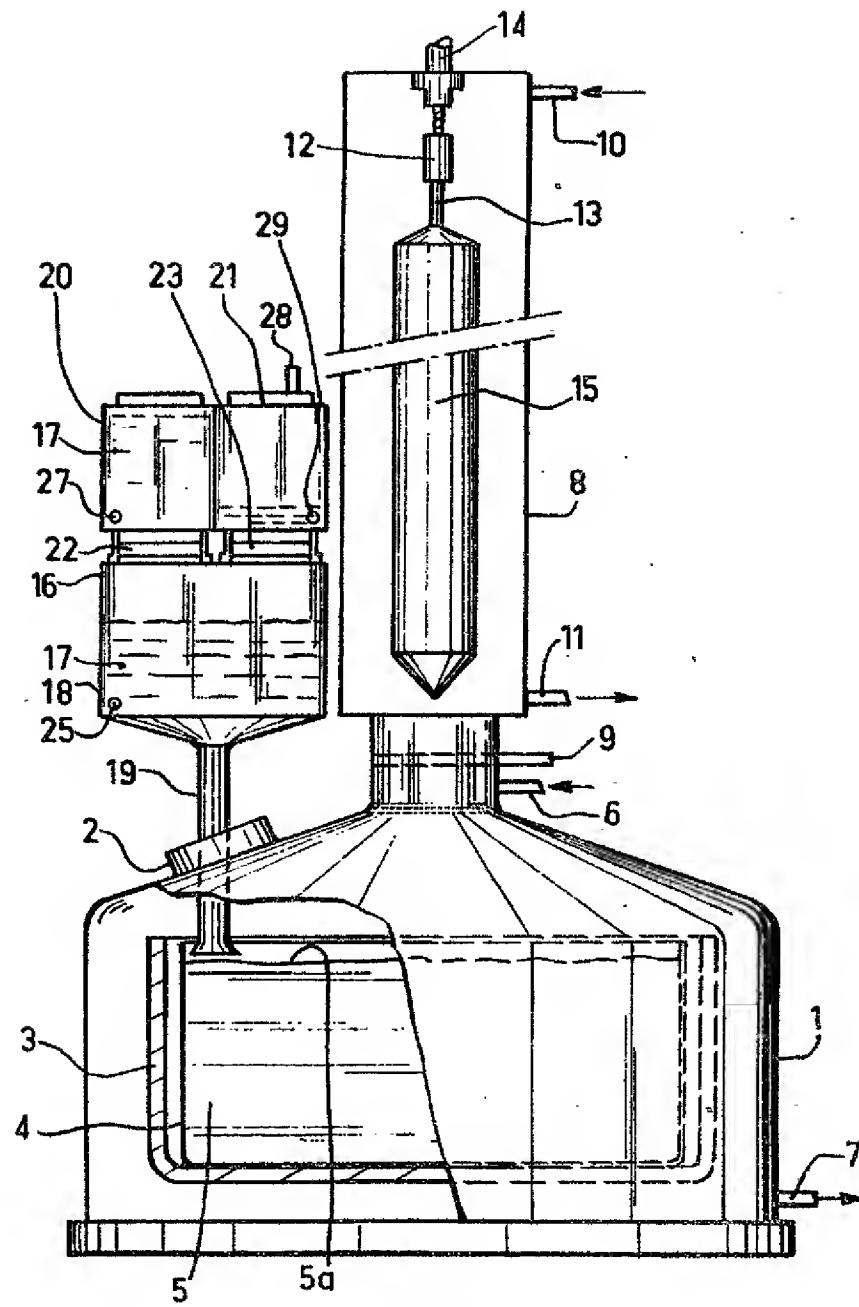


FIG.1

2/2

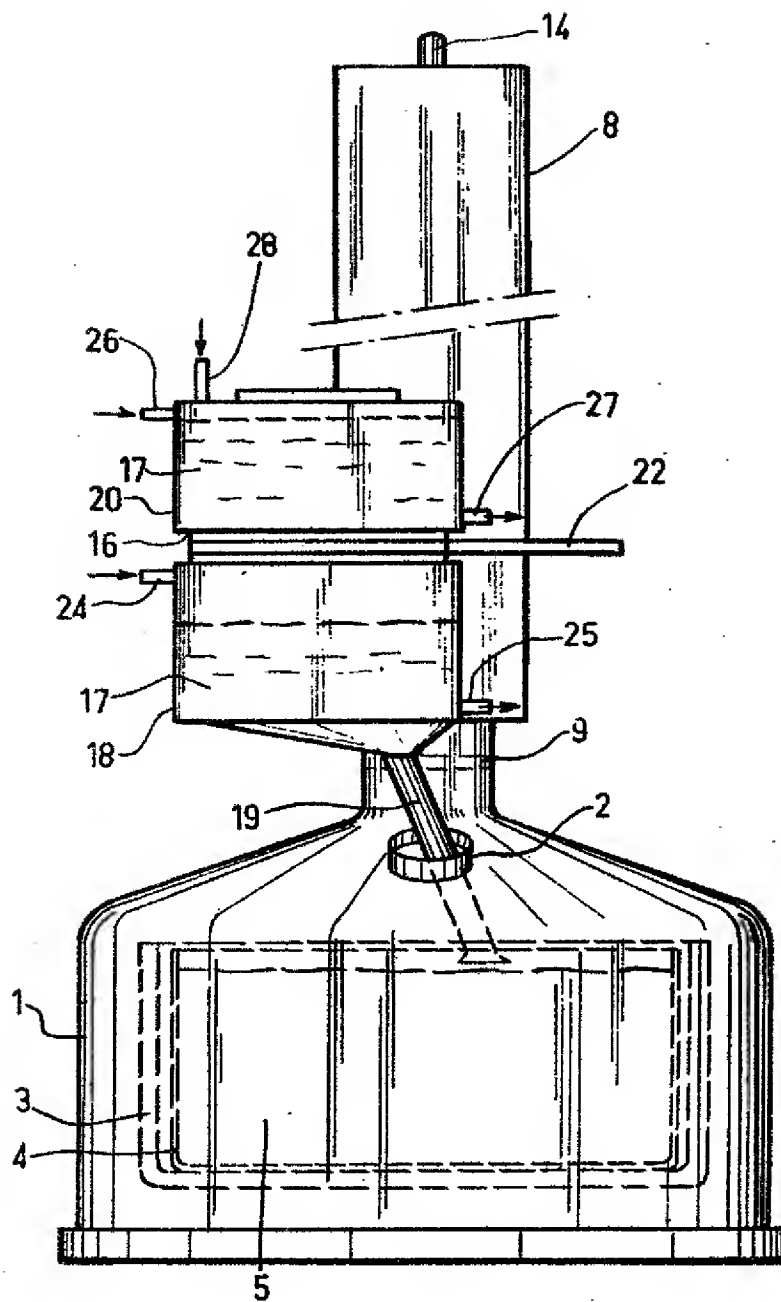


FIG.2